# 新型环保锌铝合金涂层的研究现状

刘彬 [1,2,3] 林志峰 [2*] 程旭东 [1] 王洪伦 [3] 任全强 [1]
1.武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室 武汉 430070；
2.中国船舶重工集团公司第七二五所海洋腐蚀与防护重点实验室 青岛 266101；
3.航天发射场可靠性技术重点实验室 文昌 571300

**摘要：**综述了无铬锌铝涂层技术，分析了涂层的成膜机理及耐蚀机理；重点介绍了无铬锌铝合金涂层的应用研究，并与传统无铬锌铝混合粉涂层进行了对比；最后展望了无铬锌铝合金涂层的发展趋势。

**关键字：**无铬锌铝涂层；锌铝合金粉；综述；腐蚀
**中图分类号：**TG178 **文献标识码：**A

# Research Status of New-type Eco-friendly Zinc-aluminum Alloy Coating

Liu Bin[1,2,3] Lin Zhifeng[2*] Cheng Xudong[1] Wang Honglun[3] Ren Quanqiang[1]
1.Wuhan University of Technology, State Key Laboratory of Advanced Technology For Materials Synthesis And Processing, Wuhan,430070, China;
2.State Key Laboratory for Marine Corrosion And Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, (LSRMI), Qingdao, 266101, China;
3.Key Laboratory of Space Launch Site Reliability Technology, Wenchang, 571300, China

**Abstract**: This paper reviewed the chromium-free zinc-aluminum coating technology, analyzed the formation mechanism and corrosion resistance mechanism of the coating. It focused on the application of chromium-free zinc-aluminum alloy coating and compared with traditional chromium-free zinc-aluminum mixed powder coating. Finally, the development trend of chromium-free zinc-aluminum alloy coating was prospected.

**Keywords**: Chromium-free zinc-aluminum coating; Zinc-aluminum alloy powder; Summarize; Corrosion
基金项目：航天发射场可靠性技术重点实验室开放课题（27JD-SYSKFKT-2016/03）

作者简介：刘彬（1992 年-），男，硕士，研究方向为新型环保长效锌铝复合涂层
通讯作者：林志峰，Tel：13792476159，E-mail：linzf@sunrui.net
通讯作者：程旭东，Tel：13986213997，E-mail：xudong.cheng@whut.edu.cn

## 1 前言

随着世界经济和工业的迅猛发展，金属的腐蚀日趋严重，给国民经济造成大量损失，全世界现存的钢铁及金属设备每年的腐蚀率大约为 10%[1]，对金属材料采取保护措施迫在眉睫。紧固件是作紧固连接用且应用极为广泛的一类机械零件，对于常用的普通钢质紧固件，表面处理是改善其防护性能常用的方法，也是一种提高表面耐蚀性能实用有效的途径。传统的表面防护技术有电镀锌、热浸镀锌、化学镀、喷漆、阳极转化膜等[2]，但这些传统的工艺存在很多不足的地方，如氢脆、耐蚀性差、能耗大、污染严重等，这也就促使人们去寻找一种更为有效的手段来对紧固件进行保护，锌铝涂层技术便在这种背景下应运而生。锌铝涂层又称为锌铬涂层或达克罗涂层，是一种由片状锌铝粉、铬酐、润湿剂、分散剂、去离子水及相关助剂按一定比例配成涂液并涂覆在基材上烧结固化形成的膜层，涂层无氢脆且具有高耐蚀性能。该技术由美国大洋公司于 1963 年研制，最初是为了解决汽车底盘紧固件件遇含盐

分的雨雪易发生锈蚀所带来的问题，我国于 1993 年引进该技术，随后被推广使用。但美中不足的是锌铝涂层中的 $Cr^{6+}$具有强毒性和致癌作用，对环境和人体会造成很大影响[3-5]，所以无铬锌铝涂层便成为目前科研领域比较热门的课题来进行研究[6]。目前对于无铬锌铝涂层的研究主要集中在铬酐的替代物上，但有相关的研究表明，对涂料中的金属粉进行改性可以改善涂层耐蚀性[7-9]，比如配制涂液时，用片状锌铝合金粉替换片状锌铝混合粉来制备无铬锌铝合金涂层就取得不错的效果。本文针对该技术目前的研究现状进行了综述，最后对该技术的发展方向进行了展望。

## 2 无铬锌铝涂层

锌铝涂层又称为达克罗涂层，是一种工艺简单但是耐蚀效果极佳的防腐涂层，但是由于涂层中含有的 $Cr^{6+}$具有强毒性，会对环境和人体产生影响，各国都颁布了一些相关的法规/指令和标准来限制或禁止销售和使用含有重金属铬的产品，早在 2003 年，欧盟就发布了 RoHS 指令，其目的就是减少有毒物质的使用，并在 2007 年 7 月 1 日之后禁止使用含 $Cr^{6+}$的防腐涂料[10-11]，面对这一严峻形势，我国也加紧了有铬锌铝涂料的限制步伐。无铬锌铝涂层是将片状锌粉、片状铝粉、无铬钝化剂、润湿剂、分散剂、去离子水及其他助剂配成的涂液涂覆在钢材等基体表面，经过烘干烧结固化后在金属基体表面形成一层耐蚀性极佳的涂层。

由于铬酸盐在锌铝涂层中主要起到粘结剂和钝化剂的作用，选择可以替代铬酸盐的物质便是锌铝涂层无铬化首先要解决的问题。朱承飞等[12]等在其申请的专利中采用植酸作为钝化剂，钼酸钠作为缓蚀剂，粘结剂采用硅烷偶联剂，从而制备出水性无铬达克罗涂液，涂层有较好的耐磨性；李新波等[13]等将硝酸镧和硅烷偶联剂复配取代铬酸盐制备无铬涂层，实验结果显示，稀土镧盐能够改善涂层结构，降低涂层的腐蚀电流密度，涂层的耐蚀性得到提高；娄萃[14]采用环氧树脂与硅烷复合制备无铬锌铝涂料，制备的涂层具有较好的附着力和耐蚀性，涂层耐~~盐雾试验~~盐雾时验可达 1000 ~~小时~~ h。在国外，达克罗涂料的无铬化已经由实验室研究走向了产业化，比如 Geomet 涂层、Delta 涂层、Magni 涂层[15]。国内对于无铬达克罗涂料的研究主要处在实验室研究阶段，但也取得了一定进展，比如国产的 BNC 水性无铬锌铝涂层也实现了产业化。

## 3 无铬锌铝合金涂层

无铬锌铝合金涂层是在传统无铬达克罗涂层技术的基础上，用鳞片状锌铝合金粉作为金属颜料，替换传统的鳞片状锌铝混合粉配制涂液，并涂覆于金属材料表面的保护膜层。由于传统的无铬达克罗涂液主要采用片状锌铝混合粉机械搅拌配制涂液，锌粉和铝粉的密度不同，质量相同的情况下体积悬殊，在涂液中分散均匀程度不高，从而导致涂液出现成分偏析的情况[16]，烧结固化成膜之后，涂层中会出现锌铝成分分布不均的现象，导致局部贫锌，影响涂层的耐蚀性能，不能对基体提供有效的防护。鳞片状锌铝合金粉的使用很好地解决了金属粉颜料分散不均的现象。锌铝合金粉作为单一的金属粉，在配制涂液以及涂覆成膜的过程中不会出现分层的现象，同时由于其合金化程度高，成分偏析的程度小[17]，烧结固化成膜之后所得涂层更加致密，孔隙率更小，通过微观组织和成分分析，涂层几乎不存在微观裂纹，并且成分分布均匀，没有明显的孔洞出现，从而使得涂层相比于传统无铬锌铝混合粉颜料涂层具有更高的耐蚀性能。

### 3.1 涂层的成膜机理

涂层的成膜主要发生在烧结固化过程中，在此期间，主要发生氧化还原反应以及络合反应[18]，这两种反应结合起来最终形成致密性极好的钝化膜层，具有相当高的耐蚀性。

在成膜过程中，无铬钝化剂起着主导作用。在涂液混合及涂覆过程中，无铬钝化剂会氧化锌铝合金粉及基体，在合金粉及基体表面生成钝化膜；另外，在烧结固化过程中，无铬钝化剂会与合金粉发生化学反应生产络合物，在金属粉与金属粉、涂层与基体之间起到粘结剂的作用而把它们紧密结合起来。在烧结固化过程中，水分也会逐渐蒸发，涂液中的有机组分发生烧蚀而被消耗，生成大量络合物填充金属粉之间的空隙，同时涂层与金属基体之间发生钝化并通过化学结合产生很强的结合力。这些络合物的形成不仅填充了金属合金粉之间的空隙，使合金粉之间紧密结合而得到致密涂层，而且还起到粘结剂的作用，使得涂层与基体之间的结合更为紧密，提高了涂层与基体的结合强度。

### 3.2 涂层的耐蚀机理

无铬锌铝合金涂层的耐蚀机理，可归结为以下三个方面：物理屏蔽作用、钝化保护作用和阴极保护作用。

（1）物理屏蔽作用：无铬锌铝合金涂层主要由片层状的锌铝合金粉层层堆叠而成，在鳞片状合金粉间隙填充着无铬钝化剂钝化后产生的络合物，从而形成致密膜层，有效阻止了水、氧气、氯离子等腐蚀介质的渗入，避免了金属基体与腐蚀介质的直接接触而发生腐蚀。

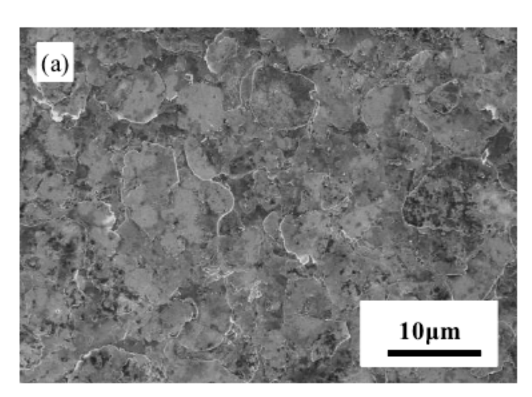
（2）钝化保护作用：在无铬锌铝合金涂层中，无铬钝化剂起着至关重要的作用，在配制涂液与烧结固化成膜过程中，无铬钝化剂会与鳞片状锌铝合金粉和基体发生复杂的化学反应，合金粉会被氧化而在其表面形成一层致密的钝化膜，陈玲等人[19]通过电化学手段分析出钝化形成的膜层具有更少的表面活性点，可以有效的阻碍腐蚀介质向基体的扩散，大大降低涂层的自腐蚀电流密度，减缓了涂层的腐蚀速率。由于涂层的层状结构，当最表层涂层被腐蚀破坏后，次表层的片层状合金粉也会被钝化，从而使得涂层的耐蚀性不会显著下降，仍能在一段时间内保持良好的耐蚀性，而仅仅使得涂层变薄[20]。

（3）阴极保护作用：由于锌铝合金粉的自腐蚀电位比钢基体的低，当被合金粉涂层保护的钢基材处于腐蚀介质中的时候，涂层就可以作为原电池的阳极失去电子发生活性溶解，从而保护作为阴极的钢材基体。

## 4 无铬锌铝合金涂层的研究现状

近几年科研工作者对于无铬锌铝涂层耐蚀性的研究做了大量工作，其中对于金属粉颜料的改性便取得了非常不错的效果。

蒋穹[21]在水性无铬锌铝涂层的优化设计中，采用锌铝比例 5:1 的鳞片状 Zn-20Al 锌铝合金粉替换锌铝混合粉制备涂液，对基材涂覆烧结成膜之后在电镜下观察涂层表面形貌如图 1 所示，从图中可以看出：Zn-20Al 合金涂层表面致密均匀并且没有明显的孔洞出现，而锌铝混合粉涂层表面出现了局部团聚的现象，这主要是由于锌粉和铝粉比重不同，从而导致分层和团聚的现象。涂层截面形貌如图 2 所示，从图中可以看出：片状锌铝合金粉接近平行搭接，交叠排列，涂层厚度均匀，约为 10～15μm，层层相叠的涂层几乎没有给腐蚀介质留下通往基材的孔隙。



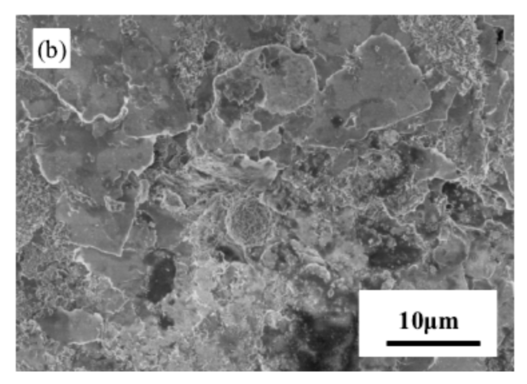




图 1 锌铝合金粉涂层表面形貌（a）[21]和锌铝混合粉涂层表面形貌（b）[21]

Fig. 1 The surface morphology of zinc aluminum alloy powder coating(a) and zinc aluminum mixed powder coating(b)[21]

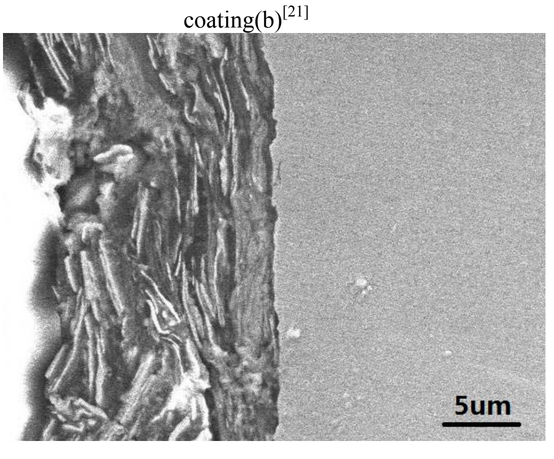



图 2 锌铝合金粉涂层截面形貌[21]

Fig. 2 The section morphology of zinc aluminum alloy powder coating[21]

仝飞等[22]通过采用片状锌铝合金粉代替锌铝混合粉制备涂层，用 XRD 和 SEM 研究了涂层的微观组织形貌和成分，结果表明合金粉涂层具有更致密的表面形貌，相比于混合粉涂层，没有明显的孔洞出现，有效提高了涂层的耐蚀性。极化曲线测试结果如图 3 所示，拟合参数见表 1，从拟合结果可以看出：合金涂层的自腐蚀电流密度比混合粉涂层稍小，极化电阻较混合粉涂层大一倍，自腐蚀电位也比混合粉涂层更正，这也说明在同样配比下制备的合金粉涂层比混合粉涂层具有更好的耐蚀性。

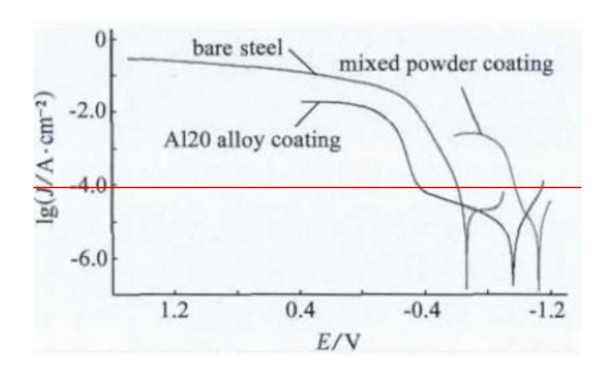



图 3 试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线[22]

Fig.3 Polarization curves of samples in 3.5% NaCl solution[22]

表 1 极化曲线拟合参数[22]

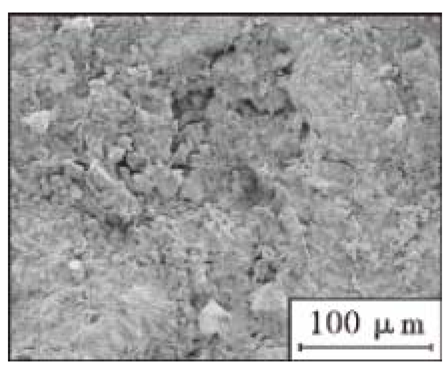
Table 1 Polarization curve fitting parameters[22]

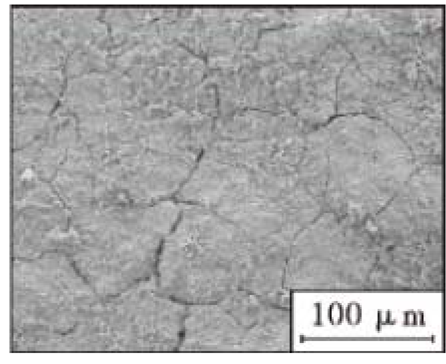
| Parameter | Al20 Alloy coating | Mixed powder coating | Bare steel |
|---|---|---|---|
| $E_{corr}$/V | –0.962 | –1.122 | –0.667 |
| $R_P$/(Ω/cm$^2$) | 7666.4 | 3383 | 1446.5 |
| $I_{corr}$/(μA/cm$^2$) | 4.908 | 8.116 | 28.14 |

文献[23]中采用 55%Al-Zn-Si 合金粉末制备涂层，并与传统 Zn-Al 混合粉末涂层和单一锌粉制备的涂层进行了对比。电化学测试结果表明，三种涂层均具有比钢材基体更负的腐蚀电位，当处于腐蚀介质中与 Q235 钢接触发生电偶腐蚀的时候，均可对钢基体提供良好的牺牲阳极的阴极保护作用，但是合金涂层的自腐蚀电位比另外两种涂层要正，极化电阻明显高于另外两种涂层，腐蚀电流密度也明显低于另外两种涂层，说明合金粉末制备的涂层在腐蚀介质中消耗的速率更慢；中性盐雾测试结果显示：三种涂层耐盐雾腐蚀顺序为 Al-Zn-Si 合金涂层 > Zn-Al 涂层 > 纯锌涂层，与电化学测试结果相符。同时，在 55Al-Zn 合金的基础上，添加微量 Si 和 RE 合金元素，制备无铬 Al-Zn-Si-RE 合金粉涂层，在微观尺度下涂层成分分布均匀，并能实现均匀腐蚀，避免了因局部贫锌导致涂层提前失效，从而使得涂层优异的耐蚀性能得到充分发挥。

焦志伟等[24]用稀土 Ce 改性鳞片状锌铝合金粉来制备无铬达克罗涂层，研究表明 Ce 能对合金粉的组织起到细化的作用，可以取代传统的锌铝混合粉，所制备的涂层耐盐雾腐蚀时间达到了 1200h 以上。

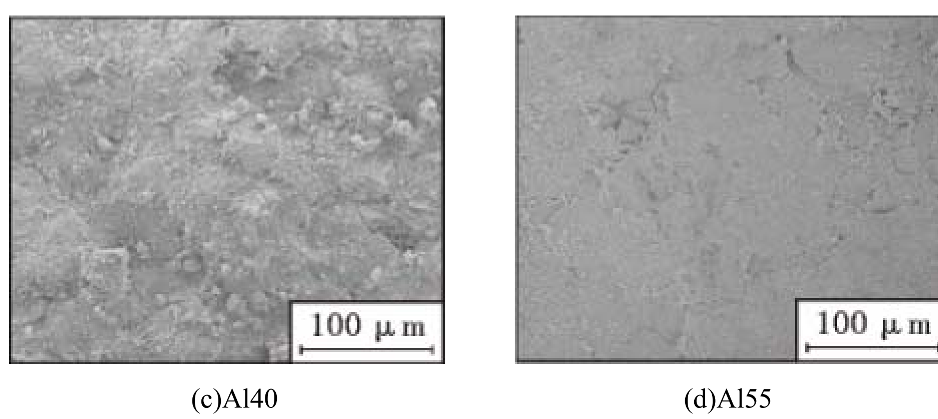
刘志梅等[25]采用四种不同 Al 含量的片状锌铝合金粉代替传统的锌铝混合粉制备涂层，通过 SEM 扫描电镜、EDS 能谱仪、X 射线衍射仪分析涂层腐蚀形貌、成分及物相，研究了不同 Al 含量对合金粉末涂层性能的影响。SEM 测试结果显示：Al20、Al30、Al40、Al55 ~~四~~4 种不同 Al 含量的合金粉涂层在微观形貌上均匀致密，没有明显的孔洞，从截面形貌上也能看出合金粉相互间层层搭接，交叠紧密，形成致密膜层；~~四~~4 种涂层的腐蚀形貌如图 4 所示，从图中可以看出：随着 Al 含量的增加，合金粉涂层愈发完整致密，从涂层的宏观锈蚀情况能够看出 Al55 合金粉涂层耐盐雾腐蚀时间更长。蒋穹[26]在其实验中也得出结论：随着锌铝合金粉中 Al 含量的增加，涂层的光泽度越来越好，耐盐水浸泡的能力也逐渐增加，但是当 Al 含量达到 65%时，由于涂层的腐蚀电位超过保护电位的阀值，涂层牺牲阳极的作用显著减弱，其耐盐水浸泡的能力反而降低。






(a)Al20 (b)Al30




(c)Al40 (d)Al55

图 4 四 4 种涂层加速浸泡 74d 后的表面 SEM 形貌[25]

Fig. 4 The sSurface SEM morphology of four kinds of coating after accelerated immersion 74d[25]

## 5 总结与展望

无铬锌铝合金涂层技术作为达克罗技术的又一突破，其优异的耐蚀性能受到了越来越多科研工作者的青睐。涂层在传统无铬锌铝涂层技术的基础上，对金属粉颜料进行改性，用鳞片状锌铝合金粉代替锌铝混合粉制备涂层，相比于传统无铬达克罗涂层，由于金属粉颜料合金化之后作为单一整体，在配制涂液及烧结固化的过程中，不存在分层及成分偏析的现象，涂层的微观形貌更加致密均匀，不存在明显孔洞裂纹；同时，相比于传统无铬锌铝混合粉涂层，其自腐蚀电流密度更小，极化电阻更大，从而大大降低了涂层在腐蚀介质中的消耗速率，涂层的耐蚀性能得到提高。

纵观对新型环保锌铝涂层技术的研究，由于无铬化的需要，其耐蚀性目前仍无法与有铬涂层相比，所以在探索铬酐的完美替代物的道路上，仍有大量工作需要做，目前的研究成果显示，将稀土盐或者磷钼酸钠与硅烷偶联剂复配取代铬酐达到了比较理想的效果，其耐蚀性能接近有铬涂层，同时，为了降低涂层孔隙率，可以考虑制备复合涂层[27-28]，进一步提高涂层对于基材的防护能力。对于无铬锌铝合金涂层，在片状合金粉的加工工艺上，如何更好的实现粉末的片状化及降低粉末粒度，减少加工成本是需要考虑的问题。

## 参考文献

[1] Li R S. Corrosion and protection of metals[J]. Inform.Surf. Eng., 2010, (4): 49

李润生. 金属腐蚀与防护[J]. 表面工程资讯, 2010, 04: 49.

[1] Li R S. Corrosion and Protection of Metals[J]. Information of Surface Engineering, 2010, 04: 49.

[2] Luo J G, Mei L, Luo J C. Research progress of new-type chromium-free zinc aluminum alloy coating[J]. Guangzhou Chem. Ind., 2013,41(3): 13

罗建光, 梅路, 罗建成. 新型无铬锌铝合金涂层的研究进展[J]. 广州化工, 2013,41(3): 13 -14.

[2] Luo J G, Mei L, Luo J C. Research Progress of New-type Chromium-free Zinc Aluminum Alloy Coating[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013,41(3): 13-14.

[3] Zhang W M. Geomet-a new surface treatment technology to replace dacromet[J]. Mater. Prot., 2003, 36(4): 15

张伟明. 交美特-取代达克罗的表面处理新技术[J]. 材料保护, 2003, 36(4): 15-16.

[3] Zhang W M. Geomet-A New Surface Treatment Technology to Replace Dacromet[J]. Materials Protection, 2003, 36(4): 15-16.

[4] Zhong C D. Research Progress on Toxicity of Chromium[J]. China Animal Husbandry, 2014, 41(7): 131

钟传德. 铬的毒性研究进展[J]. 中国畜牧兽医, 2014, 41(7): 131-135.

[4] Zhong C D. Research Progress on Toxicity of Chromium[J]. China Animal Husbandry, 2014, 41(7): 131-135.

[5] Shi S G. The Influence of Heavy Metals on the Environment and Human Health[J]. J.Anhui Agric. Sci., 2013, 41(14): 6425

-时圣刚. 重金属对环境和人体健康影响浅议[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(14): 6425-6426.

[5] Shi S G. The Influence of Heavy Metals on the Environment and Human Health[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2013, 41(14): 6425-6426.

[6] Hu H L, Li N, Cheng J N, et al. Corrosion behavior of chromium-free dacromet coating in seawater [J]. Journal of .Alloys and Compound.s, 2009, 472(1): 219-224.

[7] Xie D M, Feng H, Ma X C. Influence of silane modification on performance of zinc-rich coatings[J]. Corros.Sci.Prot.Technol., 2005, 17(4): 237

谢德明，冯海，马晓春. 硅烷处理对富锌涂层行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术，2005, 17(4): 237-239.

[7] Xie D M, Feng H, Ma X C. Influence of Silane Modification on Performance of Zinc-Rich Coatings[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(4): 237-239.

[8] Ma C X. Optimization of chromium-free zinc aluminum coating and its process[D]. Harbin Institute of Technology, 2009

马春霞. 无铬锌铝涂料及其工艺的优化[D]. 哈尔滨工业大学, 2009.

[8] Ma C X. Optimization of Chromium-free Zinc Aluminum Coating and Its Process[D]. Harbin Institute of Technology, 2009.

[9] Bai Y X, Zhao M Q, Jin W F, et al. Effect of surface modification on dispersion stability of zinc flake[J]. Chin. J. Appl. Chem., 2012, 28(12): 1462

白艳霞，赵麦群，金文蜂，等. 表面改性对片状锌粉分散稳定性的影响[J]. 应用化学，2012, 28(12): 1462-1464.

[9] Bai Y X, Zhao M Q, Jin W F, et al. Effect of Surface Modification on Dispersion Stability of Zinc Flake[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2012, 28(12): 1462-1464.

[10] Wang c, Chen Q J. The New Requirements of the New RoHS Directive of the European Union[J]. China Standardization, 2012(7): 103

王成，陈庆今. 欧盟新版 RoHS 指令新要求解析[J]. 中国标准化, 2012(7): 103-108.

[10] Wang c, Chen Q J. The New Requirements of the New RoHS Directive of the European Union[J]. China Standardization, 2012(7): 103-108.

[11] Qi P, Jiang X Y. A Comparative Analysis of the EU RoHS Directive and the Chinese Version

of RoHS Directive[J]. Pract.Foreign Economic Relations and Trade, 2011,(08): 43
齐萍，江心英．欧盟RoHS指令与中国版RoHS指令的比较评析[J]．对外经贸实务, 2011,(08): 43-45.
[11] Qi P, Jiang X Y. A Comparative Analysis of the EU RoHS Directive and the Chinese Version of RoHS Directive[J]. Practice in Foreign Economic Relations and Trade, 2011(08): 43-45.
[12] Zhu C F, Mao B X. A Kind of Waterborne Non-chromium Dacromet Coating Liquid and Preparation Method Thereof: CN102277022B[P]. 2013
朱承飞，毛炳翔．一种水性无铬达克罗涂液及其制备方法: CN102277022B[P]. 2013.
[12] Zhu C F, Mao B X. A Kind of Waterborne Non-chromium Dacromet Coating Liquid and Preparation Method Thereof: CN102277022B[P]. 2013.
[13] Li X B, Zeng P, Xie G R, et al. Effect of rare earth lanthanum salt on passivation of water-borne Zn-Al coating[J]. Mater. Prot., 2011, 44(10): 19
李新波，曾鹏，谢光荣，等．稀土镧盐对水性锌铝涂层的钝化作用[J]．材料保护, 2011, 44(10): 19-22.
[13] Li X B, Zeng P, Xie G R, et al. Effect of Rare Earth Lanthanum Salt on Passivation of Water-Borne Zn-Al Coating[J]. Materials Protection, 2011, 44(10): 19-22.
[14] Lou C. Study on formulation process of chromium-free zinc aluminum coating[D]. Kunming University of Science and Technology, 2007
娄萃．无铬锌铝涂料配方工艺研究[D]．昆明理工大学, 2007.
[14] Lou C. Study on Formulation Process of Chromium-free Zinc Aluminum Coating[D]. Kunming University of Science and Technology, 2007.
[15] Gao J M. Study on Preparation and Properties of Chromium-free Dacromet Coating Solution[D]. Kunming University of Science and Technology, 2007.
高节明．无铬达克罗涂液的制备与性能研究[D]．昆明理工大学, 2007.
[15] Gao J M. Study on Preparation and Properties of Chromium-free Dacromet Coating Solution[D]. Kunming University of Science and Technology, 2007.
[16] Jiang Q. Research on preparation and corrosion mechanism of Zn-Al-based alloy coatings based on dacromet coating[D]. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014
蒋穹．基于达克罗技术的 Zn-Al 基合金涂层的制备及耐蚀机制研究[D]．南京航空航天大学, 2014.
[16] Jiang Q. Research on Preparation and Corrosion Mechanism of Zn-Al-based Alloy Coatings Based on Dacromet coating[D]. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014.
[17] 宋积文，杜敏．无铬锌铝涂层发展现状[J]．腐蚀与防护, 2007, 28(8): 411-413.
[17] Song J W, Du M. Current status of non-chromium Zn-Al coating[J]. Corrosion and .ProtectionProt., 2007, 28(8): 411-413.
宋积文，杜敏．无铬锌铝涂层发展现状[J]．腐蚀与防护, 2007, 28(8): 411
[18] Yu S X, Chen Ling, Li N. Research on binding mechanism of sintered zinc-aluminum coating[J]. Electro. Poll. Contr., 2001, (5):20

于升学, 陈玲, 李宁. 烧结式锌铝涂层的粘结原理研究[J]. 电镀与环保, 2001, ~~05~~(5):20~~-22.~~

~~[18] Yu S X, Chen Ling, Li N. Research on Binding Mechanism of Sintered Zinc-Aluminum Coating[J]. Electroplating & Pollution Control, 2001, 05:20-22.~~

[19] Chen L, Li N, Zhou D R, et al. Study on the structure and electrochemical properties of tissue dacromet coating[J]. Chin.High Technol. Lett., 2000,10:74

陈玲, 李宁, 周德瑞~~,~~等. 达克罗涂层的组织结构及电化学特性研究[J]. 高技术通讯, 2000,10:74~~-76.~~

~~[19] Chen L, Li N, Zhou D R, et al. Study on the Structure and Electrochemical Properties of Tissue Dacromet Coating[J]. Chinese High Technology Letters, 2000,10:74-76.~~

[20] Song J W. Study on preparation, properties and corrosion resistance of chromium-free zinc aluminum coating[D]. Ocean University of China,2007.宋积文. 无铬水性锌铝涂层制备、性能及耐蚀机理的研究[D]. 中国海洋大学,2007.

~~[20] Song J W. Study on Preparation, Properties and Corrosion Resistance of Chromium-free Zinc Aluminum Coating[D]. Ocean University of China,2007.~~

[21] Jiang Q. Research on preparation and corrosion mechanism of Zn-Al-based alloy coatings based on dacromet coating[D]. Nanjing Univ.Aeronautics and Astronautics, 2014.

蒋穹. 基于达克罗技术的 Zn-Al 基合金涂层的制备及耐蚀机制研究[D]. 南京航空航天大学, 2014.

~~[21] Jiang Q. Research on Preparation and Corrosion Mechanism of Zn-Al-based Alloy Coatings Based on Dacromet coating[D]. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014.~~

[22] Tong F, Miao Q, Jiang Q. Preparation and anti-corrosion performance of chromium-free Zinc-aluminum alloy coating[J]. Corros.Prot., 2014, 35(2): 146

仝飞, 缪强, 蒋穹. 无铬锌铝合金涂层的制备及耐蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(2): 146~~-149.~~

~~[22] Tong F, Miao Q, Jiang Q. Preparation and Anti-corrosion Performance of Chromium-free Zinc-aluminum Alloy Coating[J]. Corrosion and Protection, 2014, 35(2): 146-149.~~

[23] Jiang Q, Miao Q, Ding X, et al. Study on preparation and corrosion resistance of Al-Zn-Si alloy coating[J]. Mater.Prot., 2012, 45(8): 51

蒋穹, 缪强, 丁祥~~,~~ 等. Al-Zn-Si 合金涂层的制备及其耐蚀性能[J]. 材料保护, 2012, 45(8): 51~~-54.~~

~~[23] Jiang Q, Miao Q, Ding X, et al. Study on Preparation and corrosion resistance of Al-Zn-Si Alloy Coating[J]. Materials Protection, 2012, 45(8): 51-54.~~

[24] 焦志伟, 刘峰斌. Ce 改性鳞片状锌铝合金粉在无铬"达克罗"涂层中的应用研究[A]. 中国表面工程协会转化膜专业委员会. 第十届全国转化膜及表面精饰学术年会论文集[C]. 中国表面工程协会转化膜专业委员会, 2014:68-70.

[25] Liu Z M, Miao Q, Liang W P, et al. Effect of Aluminum Content in Zinc-Aluminum Alloy Powder on Anticorrosion Behavior of Chromium-free Dacromet Coating[J]. Mater.Prot., 2015, 48(3): 16

刘志梅, 缪强, 梁文萍, 等. 锌铝合金粉中 Al 含量对无铬达克罗涂层耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2015, 48(3): 16-19.
[25] Liu Z M, Miao Q, Liang W P, et al. Effect of Aluminum Content in Zinc-Aluminum Alloy Powder on Anticorrosion Behavior of Chromium-free Dacromet Coating[J]. Materials Protection, 2015, 48(3): 16-19.
[26] Jiang Q. Research on Preparation and Corrosion Mechanism of Zn-Al-based Alloy Coatings Based on Dacromet coating[D]. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014.
蒋穹. 基于达克罗技术的 Zn-Al 基合金涂层的制备及耐蚀机制研究[D]. 南京航空航天大学, 2014.
[26] Jiang Q. Research on Preparation and Corrosion Mechanism of Zn-Al-based Alloy Coatings Based on Dacromet coating[D]. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014.
[27] Liu Jianguo J GL, Gong Gaoping G PG, Yang Chuanwei C WY. Enhancement of the erosion-corrosion resistance of Dacromet with hybrid $SiO_2$ sol-gel[J]. Surface and .Coatings Coat.TechnologyTechnol., 2006, 200(16): 4967-4975.
[28] Liu J G, Gong G P, Yang C W.Jianguo L, Gaoping G, Chuanwei Y. EIS study of corrosion behaviour of organic coating/Dacromet composite systems[J]. Electrochinica Electrochim. actaActa, 2005, 50(16): 3320-3332.